

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 2 9 2 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 3 2 9 2 9]

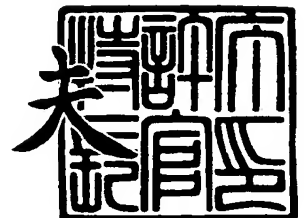
出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 0 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 102130

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 73/00

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
 内

 【氏名】 貞頼 直樹

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
 内

 【氏名】 堀田 祐治

【特許出願人】

 【識別番号】 000003964

 【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100085202

 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区東天満 1 - 1 1 - 1 3 広垣ビル 5 階

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 森岡 博

 【電話番号】 06(4800)0054

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009553

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0006243

【プルーフの要否】 要

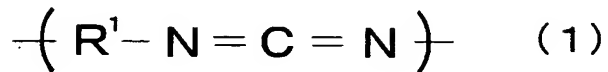
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高屈折率ポリカルボジイミド及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下式(1):

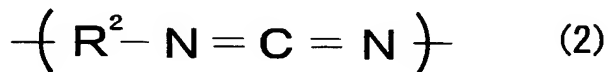
【化 1】



(式中、R¹ はナフチレン基を意味する。)

にて表される繰り返し構造単位を m 個、及び下式(2):

【化 2】



(式中、R² は前記 R¹ 以外の有機ジイソシアナート残基を意味する。)

にて表されるくり返し構造単位 n 個を有し、かつ両末端にモノイソシアナートより誘導された末端構造単位を有するポリカルボジイミド共重合体であって、m + n が 3 ~ 200 であり、n / (m + n) が 0.05 ~ 0.99 であるポリカルボジイミド共重合体。

【請求項 2】 前記式中、n が 3 ~ 200 の整数である請求項 1 のポリカルボジイミド共重合体。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 ポリカルボジイミド共重合体を非プロトン性有機溶媒中に溶解してなるポリカルボジイミド共重合体の溶液。

【請求項 4】 有機ジイソシアナート、及びモノイソシアナートをカルボジイミド化触媒の存在下にカルボジイミド化反応を行うにあたり、全有機イソシアナートに対して 5 モル% 以上のナフタレンジイソシアナートを用い、温度 0 ~ 120℃ にて反応を行うことを特徴とするポリカルボジイミド共重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は優れた耐熱性及び耐薬品性を有すると共に高い屈折率を有するポリカルボジイミド共重合体、及びその製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、屈折率の高い透明ポリマーの研究が盛んに行われ、薄型眼鏡レンズや光学接着剤などに用いられている。かかるポリマーとしては、一般に含硫黄ポリマー、特にポリチオウレタンやポリスルフィドなどが知られている。一方、芳香族ポリカルボジイミド樹脂は、一般に高い屈折率を有するが、前記光学材料としての十分な特性は有していない。

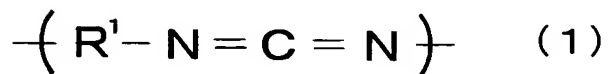
【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、通常のポリカルボジイミドよりも一段と屈折率が高く、しかも熱安定性に優れ、加工性、成形性の高いポリカルボジイミドを提供することにある。

【0004】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは前記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた。その結果、ポリカルボジイミドにおいて、全ジイソシアナート残基に対してナフチレン基を5モル%以上含有するものは、従来公知のポリカルボジイミドより遙かに高屈折率を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

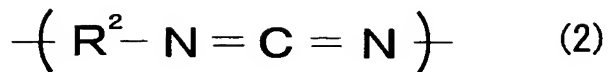
すなわち、本発明は下式(1)：

【化3】

(式中、 R^1 はナフチレン基を意味する。)

にて表される繰り返し構造単位をm個、及び下式(2)：

【化 4】



(式中、 R^2 は前記 R^1 以外の有機ジイソシアナート残基を意味する。)

にて表されるくり返し構造単位 n 個を有し、かつ両末端にモノイソシアナートより誘導された末端構造単位を有するポリカルボジイミド共重合体であって、 $m+n$ が 3～200 であり、 $n/(m+n)$ が 0.05～0.99 であるポリカルボジイミド共重合体及びその製造法を提供するものである。本発明において、 n は 3～200 の整数であるのが好ましい。

【0005】

【発明の実施の形態】

このポリカルボジイミド共重合体は、ナフタレンジイソシアナート及びそれ以外の有機ジイソシアナートと、鎖長制御のための有機モノイソシアナートとを、非プロトン性溶媒中、カルボジイミド化触媒の存在下に反応を行うことによって得られる。

【0006】

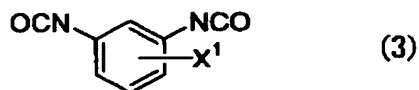
(有機ジイソシアナート)

ナフタレンジイソシアナート以外の有機ジイソシアナートとしては、芳香族および脂肪族のジイソシアナートを使用することができる。

芳香族ジイソシアナートとしては下式 (3) 及び (4) に示す構造のものを使用できる。

【0007】

【化 5】



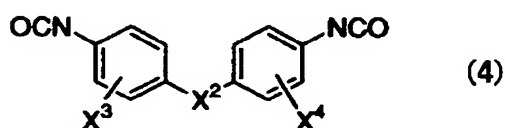
(式中、 X^1 は炭素数 1～5 のアルキル基、アルコキシル基、ハロゲンを表す)

この構造を有するジイソシアナートとしては、*m*-フェレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、6-メトキシ-2,4-フェレンジイソシアナート、5-ブロモ-2,4-トリレンジイソシアナートなどを挙げることができる。

【0008】

また、他の芳香族ジイソシアナートとしては、

【化6】



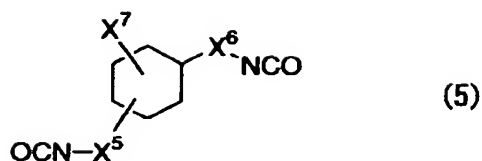
(式中、 X^2 は炭素数0～5のアルキレン基、オキシ基、スルホ基、スルホキシル基を、 X^3 及び X^4 は炭素数1～5のアルキル基、アルコキシル基、ハロゲンを表す。)

この構造を有するジイソシアナートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアナート、4,4'-ジフェニルスルフィドジイソシアナート、4,4'-ジフェニルスルホキシドジイソシアナート、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアナート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニルジイソシアナート、3,3'-ジブロモ-4,4'-ビフェニルジイソシアナートなどを挙げることができる。

【0009】

また、脂肪族系有機ジイソシアナートとしては下式(5)、(6)および(7)に示す構造のものを使用できる。

【化 7】



(式中、 X^5 及び X^6 は炭素数0～5のアルキレン基を、 X^7 は炭素数1～5のアルキル基または炭素数0～5のアルキレン基を表す)

この構造を有するジイソシアナートとしては、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート、4,4'-シクロヘキサンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアナート、2,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンなどを挙げることができる。

【0 0 1 0】

【化 8】

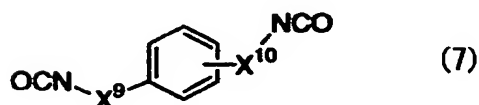


(式中、 X^8 は炭素数1～18のアルキレン基を表す)

この構造を有するジイソシアナートとしては、ヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、オクタメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナートを挙げることができる。

【0 0 1 1】

【化 9】



(式中、 X^9 、 X^{10} は炭素数0～5のアルキレン基を表す)

この構造を有するジイソシアナートとしては、キシリレンジイソシアナート、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha$ 、-テトラメチルキシリレンジイソシアナート、4-イソシアナトメチルフェニルイソシアナートなどを挙げることができる。

【0012】

(モノイソシアナート)

鎖長制御のためのモノイソシアナートとしては、例えばフェニルイソシアナート、トシルイソシアナート、ナフチルイソシアナート、イソプロピルフェニルイソシアナート、メトキシフェニルイソシアナート、クロロフェニルイソシアナート、炭素数1～10のアルキルイソシアナート等を挙げるができる。

モノイソシアナートは、ジイソシアナート100モルに対して1～10モル用いるのが好ましい。モノイソシアナートの使用量がこの範囲より少ないと、得られるポリカルボジイミドの分子量が大きくなりすぎたり架橋反応をすることによる溶液粘度の上昇ないし溶液の固化を起こしたり、ポリカルボジイミド溶液の保存安定性の著しい低下を引き起こす。一方、モノイソシアナートの使用量が前記の範囲より多いと、得られるポリカルボジイミド溶液の溶液粘度が低すぎるために溶液の塗布乾燥によるフィルム成型において良好な成膜ができない。

【0013】

(触媒)

ポリカルボジイミド重合に用いられる触媒は種々のものを使用できるが、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-フェニル-2-ホスホレン-1-スルフィド、1-エチル-3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-1-ホスファ-3-シクロペンテン-1-オキシド、2, 5-ジヒドロ-3-メチル-1-フェニルホスホール-1-オキシドや、これらに相当する異性体、3-ホスホレンが良好である。また、トリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド、ビス(オキサジフェニルホスフィノ)エタンなどのホスフィンオキシド類も使用できる。触媒量はイソシアナート全量に対して0.001～5モル%の範囲で使用できる。触媒量がこれより少ないと重合に時間がかかりすぎ実用的でなく、一方、前記の範囲を超えると反応が速すぎて反応途中にゲル状に固化してしまっ

たり、保存安定性が著しく低下したものが得られたりする。

【0014】

(溶媒)

本発明のポリカルボジイミド共重合体において、非プロトン性有機溶媒中でカルボジイミド化の反応を行なうことによりポリカルボジイミド溶液を得ることができる。この目的で使用する非プロトン性有機溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、シメン、ジエチルベンゼンなどのアルキルトルエン、アルキルベンゼン、またナフタレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、ブタノン、パークレン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等が挙げられ、これらを単独で用いても、2種類以上を混合して用いても良く、また反応に関与しない成分が混在しても良い。これらのうち特に好ましい溶媒としてはトルエン、キシレン、ベンゼン、パークレン、シクロヘキサノン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、シメン、ジエチルベンゼン、ナフタレン、テトラヒドロフラン及びジオキサンが挙げられる。これら溶媒は、ポリマー溶液中のポリカルボジイミドの濃度が1～90重量%になるように用いるのがよい。ポリマー固形分の濃度がこの範囲を超えると粘度が高くなり、また、溶液の保存安定性も低下する。一方、濃度が前記範囲より低いと、得られたポリマーの成型時に大量の溶媒を除去する必要があり、実用的でない。

【0015】

【実施例】

つぎに、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

【実施例1】

トリレンジイソシアナート（異性体混合物：三井武田ケミカル製コスモネート T-80）24.5g（141mmol）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート（三井武田ケミカル製コスモネートPH）106g（423mmol）、ナフタレンジイソシアナート（三井武田ケミカル製コスモネートND）29.6g（141mmol）、1-ナフチルイソシアナートを11.9g（70.6mmol）、トルエン212gを混合して攪拌し溶液とした。これに3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシドを1.36g（7.0mmol）添加して攪拌し

ながら80℃に昇温し、さらに2時間保持した。反応の進行は赤外分光法により確認した。具体的にはイソシアナートのN-C-O伸縮振動(2270cm⁻¹)の吸収の減少とカルボジイミドのN-C-N伸縮振動(2135cm⁻¹)の吸収の増加を観測した。得られたポリカルボジイミド溶液を攪拌しながら1Lのヘプタンに滴下して生成した沈殿を集めて乾燥し、132gのポリマーを得た。このポリマーをトルエン溶液としてキャストし、乾燥して得られたフィルムは目視において透明であり、アッペ屈折率計で測定した屈折率は589nmにおいて1.738であった。

得られたポリカルボジイミド溶液を10mmHgの減圧下、80℃にて1時間溶媒のトルエン除去を行った。残った固形物をJ. Appl. Polym. Sci. 14, 35(1970)に記載の方法により水酸化カリウム水溶液で加水分解したのちエーテル抽出した。そのエーテル相をガスクロマトグラフィー質量分析計(GC-MS)を用いてトリレンジアミン、4,4'-ジフェニルメタンジアミン及び1,5-ナフタレンジアミンを定量した。定量にはそれぞれの標準試料を用いて検量線を作成した。これによりトリレンジアミン、4,4'-ジフェニルメタンジアミンおよび1,5-ナフタレンジアミンの含有量がそれぞれ20:60:20の比であることを確認した。これにより請求項1において $n/(m+n)$ が0.80であることを確認した。この比率と、ポリカルボジイミド溶液をGPCで得られた重量平均分子量が 7.8×10^3 であることから、 $m+n$ が43であることが確認できた。

【0016】

[実施例2]

トリレンジイソシアナート(異性体混合物:三井武田ケミカル製コスモネートT-80) 15.8g(91mmol)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(三井武田ケミカル製コスモネートPH) 122g(491mmol)、ナフタレンジイソシアナート(三井武田ケミカル製コスモネートND) 68.8g(327mmol)、1-ナフチルイソシアナートを9.24g(54.6mmol)、トルエン170gを混合して攪拌し溶液とした。これに3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド0.87g(4.5mmol)添加して攪拌しながら80℃に昇温し、さらに2時間保持した。反応の進行は赤外分光法により確認した。具体的にはイソシアナートのN-C-O伸縮振動(2270cm⁻¹)の吸収の減少とカルボジイミドのN-C-N伸縮振動(2135cm⁻¹)の吸収の増加を観測した。得られた

ポリカルボジイミド溶液を攪拌しながら1Lのヘプタンに滴下して生成した沈殿を集めて乾燥し、138gのポリマーを得た。このポリマーをトルエン溶液としてキャストし、乾燥して得られたフィルムは目視において透明であり、アッペ屈折率計で測定した屈折率は589nmにおいて1.744であった。

得られたポリカルボジイミド溶液を実施例1と同様に処理して各定量を行った。その結果、トリレンジアミン、4,4'-ジフェニルメタンジアミンおよび1,5-ナフタレンジアミンの含有量がそれぞれ10:54:36の比であることを確認した。これにより請求項1において $n/(m+n)$ が0.64であることを確認した。この比率と、ポリカルボジイミド溶液をGPCで得られた重量平均分子量が 8.2×10^3 であることから、 $m+n$ が46であることが確認できた。

【0017】

[実施例3]

トリレンジイソシアナート(異性体混合物:三井武田ケミカル製コスモネートT-80) 29.8g (171mmol)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(三井武田ケミカル製コスモネートPH) 94.4g (377mmol)、ナフタレンジイソシアナート(三井武田ケミカル製コスモネートND) 64.9g (308mmol)、1-ナフチルイソシアナートを8.71g (51.4mmol)、トルエン184gを混合して攪拌し溶液とした。これに3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシドを0.82g (4.2mmol)添加して攪拌しながら80℃に昇温し、さらに2時間保持した。反応の進行は赤外分光法により確認した。具体的にはイソシアナートのN-C-O伸縮振動(2270cm^{-1})の吸収の減少とカルボジイミドのN-C-N伸縮振動(2135cm^{-1})の吸収の増加を観測した。得られたポリカルボジイミド溶液を攪拌しながら1Lのヘプタンに滴下して生成した沈殿を集めて乾燥し、140gのポリマーを得た。このポリマーをトルエン溶液としてキャストし、乾燥して得られたフィルムは目視において透明であり、アッペ屈折率計で測定した屈折率は589nmにおいて1.757であった。

得られたポリカルボジイミド溶液を実施例1と同様に処理して各定量を行った。その結果、トリレンジアミン、4,4'-ジフェニルメタンジアミンおよび1,5-ナフタレンジアミンの含有量がそれぞれ20:44:36の比であることを確認した。これにより請求項1において $n/(m+n)$ が0.64であることを確認

した。この比率と、ポリカルボジイミド溶液をGPCで得られた重量平均分子量が 7.9×10^3 であることから、 $m+n$ が45であることが確認できた。

【0018】

【発明の効果】

本発明のポリカルボジイミドは、通常のポリカルボジイミドより一層屈折率が高く、熱安定性、加工性、成形性に優れる。また、このポリマーは半硬化フィルム状で得られ、プレス加工によるレンズシートなどの新しい分野に用いることができる。

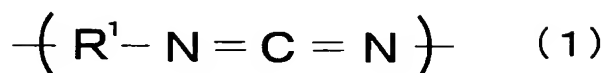
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 通常より屈折率が高く、熱安定性に優れ、加工性、成形性の高いポリカルボジイミドを得る。

【解決手段】 下式(1)：

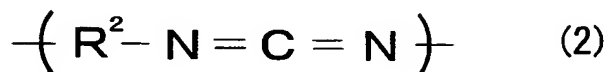
【化1】



(式中、R¹ はナフチレン基を意味する。)

にて表される繰り返し構造単位を m 個、及び下式(2)：

【化2】



(式中、R² は前記 R¹ 以外の有機ジイソシアナート残基を意味する。)

にて表されるくり返し構造単位 n 個を有し、かつ両末端にモノイソシアナートより誘導された末端構造単位を有するポリカルボジイミド共重合体であって、m+n が 3～200 であり、n/(m+n) が 0.05～0.99 であるポリカルボジイミド共重合体である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 3 2 9 2 9
受付番号	5 0 3 0 0 2 1 3 2 8 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 2 月 1 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 2月10日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-032929

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000003964]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

氏 名

日東電工株式会社